

?s pn=wo 9212542
S8 1 PN=WO 9212542
?t s8/5

10/549900

8/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

JC17 Rec'd PCT/PTO 20 SEP 2005

009141454 **Image available**
WPI Acc No: 1992-268892/*199232*
XRPX Acc No: N92-205660

**Manufacturing solar cell by selective epitaxial growth - forming
large-grain-size-polycrystalline semiconductor layer on
small-grain-size-polycrystalline semiconductor layer, using latter as
seed crystals**

Patent Assignee: CANON KK (CANO)
Inventor: NISHIDA S; YONEHARA T
Number of Countries: 003 Number of Patents: 005
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9212542	A1	19920723	WO 91JP1745	A	19911220	199232 B
JP 4225282	A	19920814	JP 90413874	A	19901226	199239
DE 4193392	T	19921210	DE 4193392	A	19911220	199251
			WO 91JP1745	A	19911220	
US 5403771	A	19950404	US 92920497	A	19920928	199519
			US 94190584	A	19940202	
DE 4193392	C2	20030508	DE 4193392	A	19911220	200333
			WO 91JP1745	A	19911220	

Priority Applications (No Type Date): JP 90413874 A 19901226

Cited Patents: 01Jnl.Ref; JP 48028173; JP 78019190

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
WO 9212542	A1	J	37	H01L-031/18	
Designated States (National): DE US					
JP 4225282	A		12	H01L-031/04	
DE 4193392	T		37	H01L-031/0392	Based on patent WO 9212542
US 5403771	A		19	H01L-021/20	Cont of application US 92920497
DE 4193392	C2			H01L-031/0392	Based on patent WO 9212542

Abstract (Basic): WO 9212542 A

A large-grain-size-polycrystalline semiconductor layer is formed on a metallic base. The defect level density of the grain boundaries is lowered by forming a large-grain-size-polycrystalline semiconductor layer on a small-grain-size-polycrystalline semiconductor layer, using the latter as seed crystals.

ADVANTAGE - Manufacturing efficiently high quality solar cell of low price.

Dwg.1/28

Title Terms: MANUFACTURE; SOLAR; CELL; SELECT; EPITAXIAL; GROWTH; FORMING;
GRAIN; SIZE; POLYCRYSTALLINE; SEMICONDUCTOR; LAYER; GRAIN; SIZE;
POLYCRYSTALLINE; SEMICONDUCTOR; LAYER; LATTER; SEED; CRYSTAL

Derwent Class: U11; U12; X15

International Patent Class (Main): H01L-021/20; H01L-031/0392; H01L-031/04;
H01L-031/18

International Patent Class (Additional): H01L-021/205; H01L-021/3205;
H01L-031/0368

File Segment: EPI

?

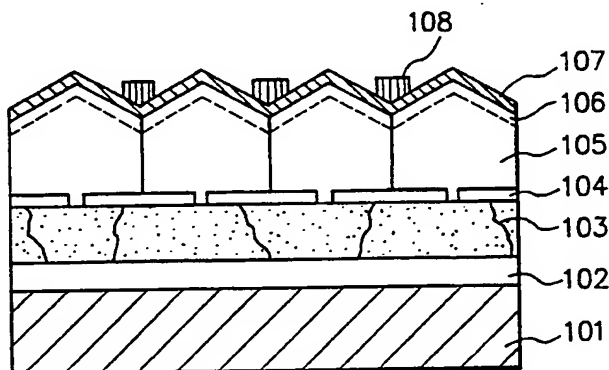


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 H01L 31/18, 31/0368, 21/205	A1	(11) 国際公開番号 WO 92/12542 (43) 国際公開日 1992年7月23日 (23. 07. 1992)
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/01745 (22) 国際出願日 1991年12月20日 (20. 12. 91) (30) 優先権データ 特願平2/413874 1990年12月26日 (26. 12. 90) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒146 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 西田彰志 (NISHIDA, Shoji) [JP/JP] 米原隆夫 (YONEHARA, Takao) [JP/JP] 〒146 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 荻上豊規 (OGIUE, Toyonori) 〒102 東京都千代田区六番町3-1 玉柳ビル3F Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE, US. 添付公開書類 国際調査報告書		

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SOLAR CELL BY SELECTIVE EPITAXIAL GROWTH

(54) 発明の名称 選択的エピタキシャル成長による太陽電池の製造方法



(57) Abstract

A method for manufacturing efficiently a solar cell of a low price, in which a large-grain-size-polycrystalline semiconductor layer is formed on a metallic base, and a method for manufacturing efficiently a high quality solar cell of a low price, by which the defect level density of the grain boundaries is lowered by forming a large-grain-size-polycrystalline semiconductor layer on a small-grain-size-polycrystalline semiconductor layer, using the latter as seed crystals.

(57) 要約

金属基体を用い、大粒径の多結晶半導体層を成長させることにより安価な太陽電池を効率的に製造する方法、及び小粒径多結晶半導体層を種結晶としてその上に大粒径多結晶半導体層を形成することにより、粒界での欠陥準位密度を減らして、高品質にして安価な太陽電池を効率的に製造する方法。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバートス
BE ベルギー
BF ブルキナファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS イェコスロバキア
DE ドイツ
DK デンマーク

ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GN ギニア
GB イギリス
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルク
MC モナコ
MG マダガスカル

ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
PL ポーランド
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SN セネガル
SU ソヴィエト連邦
TD チャド
TG トーゴ
US 米国

明 細 書

選択的エピタキシャル成長による太陽電池の製造方法

発明の分野

本発明は、良質にして大粒径の半導体結晶からなる半導体層を有する太陽電池の製造方法に関する。より詳細には、本発明は金属基体を使用し、別基体への転写工程を必要とせず、前記金属基体上に大粒径の多結晶を成長させることにより半導体層を形成して太陽電池を製造する方法に関する。

発明の背景

- 10 各種機器の駆動エネルギー源として太陽電池が利用されている。そうした太陽電池として各種のものが提案されている。それらの太陽電池は、活性領域にp n接合か又はp i n接合を有する構成のものである。そうした接合を形成する半導体の構成材料としては一般に単結晶シリコン又はアモルファスシリコンが用いられている。単結晶シリコンを用いた太陽電池は、光電変換効率が高いことから好ましいものとして評価されているが、製造コストが高いこと、他、大面積化が極めて難しくかつ多量生産が難しいという問題がある。
- 15 一方アモルファスシリコンを用いた太陽電池は、単結晶を用いた太陽電池に比べ、光電変換効率の点では劣るものの、大面積化が容易であり、多量生産が可能であり、したがって製造コストが安いという利点を有する。

- ところで、最近、単結晶シリコン太陽電池なみの高光電変換効率が達成できかつアモルファスシリコン太陽電池なみの低コストで提供できるとして多結晶シリコンを用いた太陽電池が注目され、該太陽電池について研究がなされ、各種の提案がなされている。多結晶シリコン太陽電池の製造については、塊状の多結晶シリコンを形成し、これをスライスして板状体として用いる提案があるが、この場合該板状体の厚さは最も薄くて0.3 mm程度が限度でありそれ以上に
- 25

薄くするのは極めて難しい。こうしたことから、得られる多結晶シリコン太陽電池は、その活性化領域（即ち、半導体層）は不可避免的に必要以上に厚いものになってしまい、材料の有効利用が不十分であり、かつ光電変換効率も十分ではなく、その上コスト高のものになってしまうという問題がある。

こうしたことから、CVD法などの薄膜形成技術を用いて多結晶シリコンの薄膜を形成する提案がいくつかなされているが、いずれの場合にあっても、形成される膜の結晶粒径はせいぜい百分の数ミクロン程度にしかならず、当該膜を使用した太陽電池は、
10 上述した塊状多結晶シリコンスライス法により作成した太陽電池に比べても光電変換効率の点で劣るという問題がある。このCVD法における問題の解決策として、CVD法により形成した多結晶シリコン薄膜にPなどの不純物をイオン打ち込みにより膜中に導入して過飽和状態にした後、高温でアニールすることにより、結晶
15 粒径を膜厚の約10倍程度に拡大させるいわゆる異常粒成長技術が報告されている(Yasuo Wada and Shigeru Nishimatsu, Journal of Electrochemical Society, Solid State Science and Technology, 125 (1978) 1499 参照)。

しかしこの提案方法により形成される膜は、結晶粒径の点では満足
20 足のゆくものではあるものの不純物濃度がかなり高いものであることから、これを使用して作成した太陽電池は、光生成キャリアの再結合が多発し十分な光電流を得ることのできないという問題を伴う。

これとは別に、CVD法により形成した多結晶シリコン薄膜にレーザー光を照射して熔融し再結晶化させて結晶粒径を大きくする方法
25 が提案されているが、この方法は、一定品質の膜を定常的に得るのは難しく、所望の膜が形成できたにしてもその製造コストはかなりのものになってしまう問題があるところ実用的ではない。

上述したところは、GaAs, ZnSeなどの化合物半導体の場合にあっても同様である。

ところで、特開昭 6 3 - 1 8 2 8 7 2 号公報には、太陽電池の製造方法において、基体表面上に該基体表面の材料よりも核形成密度が十分に大きくかつ結晶成長後単結晶となる単一の核だけが成長する程度に十分微細な異種材料を、核形成面を構成するように設け、

5 次いで堆積により該異種材料に核を形成させ、該核によって結晶を成長させて上記基体表面上に第 1 の導電型の実質的に単結晶の半導体層を形成し、該単結晶層の上方に第 2 の導電型の実質的に単結晶の半導体層を形成することを特徴とする太陽電池の製造方法が開示され、この方法によれば、薄型で結晶粒径の十分大きい、良好な光

10 電変換効率を有する太陽電池が得られる旨記載されている。

しかしながら、上記公開公報に記載の方法においては、核形成が起る核形成面に金属材料を採用し、該金属材料を一方の電極として用いているために、この金属材料の構成原子が形成される半導体層内に拡散し、半導体原子と合金を形成しこれが接合を破壊することがしばしばある。また、接合破壊が起らずとも拡散した金属原子が結晶内や結晶粒界などに多く取り込まれ、光生成キャリアをトラップする準位を増加させてしまう問題がある。

15

また、米国特許第 4, 8 1 6, 4 2 0 号には、単結晶シリコン基板の表面を絶縁膜からなるマスクで覆い、該絶縁膜の穿孔部を介して露出した単結晶シリコンをシードとして該絶縁膜上にシリコン結晶を

20 ラテラル オーバークロス (lateral overgrowth) させ、オーバークロスしたシリコン結晶を下地の単結晶基板から剝離して別の基板上に転写して太陽電池を製造する方法が記載されている。

しかしながら、この方法は、単結晶シリコンを基板として用いているが故に、大面積化が困難であるという問題がある。即ち、この方法により大面積の太陽電池パネルを形成するとなれば、上述したようにして形成したシリコン結晶を複数用意し、それらが大面積の別基板上に付与するようにすることが必要になり、製造工程が複雑になるという問題がある他、こうして得られる太陽電池はコスト高

25

のものになるという問題もある。

発明の要約

5 本発明の主たる目的は、上述した従来技術における諸問題を解決し、特性の良好な多結晶太陽電池の効率的製造を可能にする方法を提供することにある。

10 本発明の他の目的は、別の基板への転写工程を必要とせずに、電極となる金属面上に良質の半導体結晶形成ができて、特性の良好な多結晶太陽電池の効率的製造を可能にする方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、金属基体を使用して大粒径にして良質の多結晶半導体層の効率的成長を可能にし、もって特性の良好な多結晶太陽電池の効率的製造を可能にする方法を提供することにある。

15 本発明の他の目的は、小粒径多結晶半導体層を種結晶としてその上に大粒径多結晶半導体層を形成することにより、粒界での欠陥準位密度を減らして、高品質の太陽電池の効率的製造を可能にする方法を提供することにある。

20 本発明は、上述の従来技術における諸問題を解決し、上記の目的を達成すべく本発明者らによる鋭意研究の結果完成に至ったものであり、特性の良好な多結晶太陽電池の製造方法に係わるものである。

25 本発明の多結晶太陽電池の製造方法は、下述する構成内容のものである。即ち、(a)金属基体上に非単結晶半導体層を堆積させる工程、(b)前記非単結晶半導体層に不純物を導入して過飽和状態にする工程、(c)前記非単結晶半導体層の表面に絶縁層を形成する工程、(d)アニールすることにより前記非単結晶半導体層の結晶粒径を大きくし多結晶半導体層を形成する工程、(e)前記絶縁層に前記多結晶半導体層の平均結晶粒例よりも小さな穿孔部を複数設けて前記多結晶半導体層の表面を露出させる工程、(f)気相成長法により前記穿孔部を介して結晶成長を行い前記絶縁層上に3次元的にオーバークロスさせて

前記多結晶半導体層の平均結晶粒径よりも大きな粒径を有する複数の半導体単結晶体を形成する工程、及び(6)前記複数の半導体単結晶体上に電極を形成する工程の(a)乃至(6)の工程からなることを特徴とする太陽電池の製造方法である。

- 5 本発明の多結晶太陽電池の製造方法は、具体的には、次の3つの技術構成から成る。即ち、技術構成1：第2乃至3図に示されるように金属基板201上に堆積された多結晶シリコン202に対しPなどの不純物原子を、イオン打ち込みまたは熱拡散などにより導入して過飽和状態にし、アニールすることで下地金属とのオーミック
- 10 コンタクト層となる多結晶シリコン層を形成するとともに、該多結晶シリコン中の結晶を異常粒成長を行わせて第1の多結晶シリコン層とする（ただし第2図においては結晶粒界を省略している。）；技術構成2：第4乃至6図に示すように、異常粒成長させた前記第1の多結晶シリコン層の表面に、例えば酸化膜（ SiO_2 ）などからなる絶縁層304を形成し、該絶縁層304の表面に周期的に微小な開口部を設けてシリコン表面を露出し、該絶縁層304を非核形成面とし、単結晶シリコンのシードを形成する；そして技術構成
- 15 3：前記絶縁層と前記各個のシードについて選択的エピタキシャル成長および横方向成長を行い、大きさ（粒径）の揃った単結晶体を成長させ、多結晶層303を構成する結晶粒よりも大粒径である第2の多結晶シリコン薄膜層を形成する、3つの技術構成からなる。
- 20

以上の3つの技術構成の具体的内容については後に詳述する。

ここで、本発明においていう選択的エピタキシャル成長法の一般的原理について簡単に説明しておくこととする。

- 25 選択的エピタキシャル成長法とは、第7乃至8図に示したように、気相成長法を用いてエピタキシャル成長を行う場合に、シリコンウエハ401上に形成された酸化膜などの絶縁層上では核形成が起きないような条件の下で気相成長を行い、絶縁層402に設けられた開口部403内の露出したシリコン表面を種結晶としてこの開口部

内でエピタキシャル成長を行う選択的結晶成長法である。開口部 403を埋めたエピタキシャル層がさらに成長を続けた場合には、結晶層は縦方向の成長を続けながら絶縁層の表面に沿って横方向にも成長していく。これが横方向成長法 (Epitaxial Lateral Overgrowth) と呼ばれるもので、この時の縦方向対横方向の成長比やファセットの出現は一般に形成条件や絶縁層の厚さに依存する。

本発明者らは幾多の実験を重ねることにより、開口部の大きさを例えば一辺が9 μ m以下の微小な領域とすることにより、絶縁層の厚さに関係なく縦方向対横方向の成長比がほぼ1で三次元的に絶縁層上で結晶成長していくこと、明瞭なファセットが現れて山型の単結晶体 404が得られることを見い出した (第9乃至10図)。

また本発明者らはさらに実験を重ねることにより、シリコンウエハの代わりに多結晶シリコンを用いても結晶粒径 (平均結晶粒径) がある大きさ以上であれば上述と同様な方法により山型の単結晶体が得られることを見い出した。

また本発明者らはさらに実験を行い、金属基板上に堆積した第1の多結晶シリコン層の膜厚を適当に選ぶことで第1の多結晶シリコン上に成長させた第2の多結晶シリコン層に基板からの金属原子が混入することが阻止できること、アニールにより異常粒成長を行う過程で同時に金属基板-第1の多結晶シリコン層界面でシリサイドなどの中間層が形成され良好なオーミック接触が得られることおよび第1の多結晶シリコンとその上に成長させた第2の多結晶との間に絶縁層が介在することにより第1の多結晶シリコン中に高濃度にドーピングされた不純物原子が成長している第2の多結晶層中への拡散が抑えられることを見い出した。本発明は、実験を介して見出した事実に基づいて更なる研究の結果完成に至ったものである。以下に本発明者らの行った実験について詳述する。

実験1 (選択的結晶成長)

第7図に示した場合と同様にして、 $500\mu\text{m}$ 厚の(100)シリコンウエハ401の表面に絶縁層402として熱酸化膜 1000\AA 形成し、フォトリソグラフィを用いてエッチングを行い、第11図に示すような配置で一辺が a であるような正方形の開口部403を $b = 50\mu\text{m}$ の間隔で設けた。ここで a の値として $1.2\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ の3種類の開口部を設けた。次に第13図に示した構成の通常の減圧CVD装置(LPCVD装置)を用いて選択的結晶成長を行った。

第13図において、701はガス供給系、702はヒーター、703は石英反応管、704は基板、705はサセプタである。原料ガスには SiH_2Cl_2 を用い、キャリアガスとして H_2 を用い、さらに絶縁層402の酸化膜上での核の発生を抑制するために HCl を添加した。この時の成長条件は表1に示すようにした。

成長終了後、ウエハ表面の様子を光学顕微鏡で観察したところ、第9図あるいは第12図に示すように、どの a の値に対しても粒径が約 $20\mu\text{m}$ の山型ファセットを有する単結晶体404が $50\mu\text{m}$ 間隔で格子点上に規則正しく配列しており、第11図で決められた開口部403のパターンに従って選択結晶成長が行われていることが確かめられた。このとき、開口部に対して成長した結晶が占める割合はどの a の値に対しても100%であった。また、成長した単結晶体の中で表面のファセットがくずれないで明確に出ているものの割合(ファセット率)は a の値に依存し、表2に示すように a が小さい程くずれている割合は少ないことがわかった。

また、得られた単結晶体は全て互いに方位が揃っており、基板であるシリコンウエハの結晶方位を正確に受け継いでいることがわかった。

実験2 (金属基板上の多結晶シリコン中の異常粒成長)

基体として厚さ 0.8mm のクロム基板上にタングステン(W)を

1000 Å 真空蒸着しその上に通常の LPCVD 装置により SiH_4 を 630 °C で熱分解して 0.4 μm 多結晶シリコンを堆積させた。このときの多結晶シリコンの結晶粒径は X 線回折で調べたところ約 80 Å であった。

- 5 次にこの多結晶シリコンの表面に周知のイオン注入装置を用いてイオン打ち込みにより P を加速電圧 50 KV、ドーズ量 $3.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の条件で打ち込み、不純物濃度を $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ とした。

このような金属基板上の多結晶シリコン膜に対してアニール温度を変えたときの結晶粒径の変化を調べた。なおアニール時間は 3 時間一定とした。

- 15 アニール後に高分解能走査型電子顕微鏡および ECC (Electron Channeling Contrast) 法により多結晶シリコン膜中の結晶粒径を調べたところ、第 14 図に示すようにアニール温度の増加とともに結晶粒径の大幅な増大が見られ、1000 °C で平均約 3 μm の結晶粒径が得られた。さらに ECP (Electron Channeling Pattern) 法で各々の結晶方位を調べたところ、主に (110) 方向に配向していることがわかった。

- また、アニール後の金属基板/多結晶シリコン界面付近の組成分析を行ったところ、界面では W と Si が反応してタングステンシリサイド ($\text{W}_x\text{Si}_{1-x}$: $0 < x < 1$) が形成されていることが分かった。このときのシリサイドの組成は大部分が WSi_2 であった。

実験 3 (金属基板/多結晶シリコン層上への選択的結晶成長)

- 25 金属基板上に、実験 2 と同様な方法で多結晶シリコン層を形成し、その多結晶シリコン層を用いて選択的結晶成長の実験を行った。

形成した第 1 の多結晶シリコン層の表面に実験 1 と同様な方法で絶縁層としての熱酸化膜を約 1000 Å 形成し、フォトリソグラフィを用いてエッチングを行い、一辺が $a = 1.2 \mu\text{m}$ であるような正方形の開口部を $b = 50 \mu\text{m}$ の間隔で格子点状に設け、第 1 の多

結晶シリコンの表面を露出させた。

次いで、第13図に示すような通常のLPCVD装置を用いて表1に示す成長条件で選択的結晶成長を行った。成長終了後、第1の多結晶シリコン層／酸化膜表面の様子を光学顕微鏡で観察したところ、実験1と同様に粒径が約 $20\mu\text{m}$ の山型ファセットを有する単結晶体あるいは一部多結晶体が $50\mu\text{m}$ 間隔で格子点上に規則正しく配列している様子が見られ、選択的結晶成長が行われていることが確認された。

このとき、開口部に対して成長した結晶が占める割合は100%であった。また、成長で得られた全結晶中に対して単結晶が占める割合は約89%であった。

得られた単結晶体について微小X線回折により配向の様子を調べたところ、ほとんど(110)方向に配向していた。これは各単結晶体は開口部を介してそれぞれの種結晶である第1の多結晶シリコン層の結晶粒の方位を正確に受け継いでおり、これらの結晶粒の方位は実験2で述べたように主として(110)であるためである。

また、(i)開口部の一辺の長さ a を $9\mu\text{m}$ 以下とし、間隔 b をアニールにより成長する粒径の大きさとほぼ等しいかそれ以上の大きさにするか、あるいは(ii)開口部の一辺の長さ a の約2倍以上の平均粒径をもつ多結晶を下地の半導体層として選択するか、の(i)または(ii)の少なくともいずれか一方の条件を満足する場合には、該開口部より露出した種結晶より1つの単結晶が形成される確率が80%以上になることが判明した。更に、開口部に下地の第1多結晶層の粒界が露出し単結晶成長しない場合であっても、他のシード上にきちんと成長した単結晶の約半分程度の粒径をもつ多結晶が成長し、太陽電池としての歩留まりや光電変換効率には実質的な影響を及ぼさないことが判明した。

実験4 (連続膜の形成)

実験3に引き続いて、さらに成長時間を90 min.と長くして選択的成長を行った。成長終了後実験3と同様に多結晶シリコン/酸化膜表面を光学顕微鏡で観察したところ、結晶体は隣接するもの同士が完全に接触しており、基板上方からみてほぼマス目状に整然と並んだ単結晶体あるいは一部多結晶体の集合からなる第1の多結晶層の結晶より大粒径(約50 μm)の第2の多結晶層(連続膜)が得られていることが確かめられた。このときの連続膜の高さは酸化膜上から約40 μm であった。

また、連続膜形成後に膜の表面を研磨により酸化層から数 μm のところまで削り、その後2次質量イオン分析により表面から酸化層までのPの濃度プロファイルを測定し、高濃度にドーブされた多結晶シリコン層からの不純物原子の成長結晶層への拡散の様子を調べた。

その結果、酸化層が介在するためにPは第2の多結晶層へはほとんど拡散しておらず、遷移領域はわずか2000 Å程度であった。さらに、基板側からの金属原子の成長層への混入についてもドーブされた第1の多結晶シリコン層が間にあるために第2の多結晶シリコン層内では金属原子は検出されなかった。

20 実験5 (太陽電池の形成)

実験4で得られた大粒径である第2の多結晶シリコンの表面にイオン打ち込みによりBを20 KeV, $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ の条件で打ち込み、800℃, 30 min.でアニールしてp⁺層を形成した。このようにして作成したp⁺/大粒径である第2の多結晶シリコン/SiO₂/小粒径である第1の多結晶シリコン(n⁺)/Cr構造の太陽電池についてAM1.5 (100 mW/cm²)光照射下でのI-V特性について測定を行ったところ、セル面積0.16 cm²で開放電圧0.40 V、短絡光電流25 mA/cm²、曲線因子0.68となり、6.8%の変換効率を得た。このように、金属基板上に形成した大粒径で

ある第2の多結晶シリコン薄膜を用いて良好な太陽電池が形成可能であることが判明した。

好ましい態様の詳細な説明

- 5 本発明は、上述した実験を介して判明した技術事項に基づいて更なる研究の結果完成に至ったものである。本発明の太陽電池の製造方法の上述した構成内容のものであるが、本発明の方法により製造される太陽電池は、金属基板上に、不純物でドーブされた第1の多結晶シリコン層と、該第1の層を構成する多結晶シリコンより平均
10 粒径の大きい多結晶シリコンで構成された第2の層を有し、前記第1の層と前記第2の層との間に絶縁層が介在した層構成を有するものである。

本発明による上記太陽電池は、具体的には第1図に模式的に示す構成のものである。

- 15 第1図において、金属基板101上に、金属原子を含むシリコン層102、高濃度に不純物のドーブされた比較的小粒径である第1の多結晶シリコン層（ n^+ または p^+ 層）103、絶縁層104、第1の多結晶シリコン層の結晶粒径より大粒径の単結晶の集合体である第2の多結晶シリコン層105が積層されており、第2の多結
20 晶シリコン層105の表面には p^+ または n^+ 層106が形成されている。

- p^+ または n^+ 層106の上には反射防止膜を兼ねた透明電極107と集電電極108が備えられている。本発明の太陽電池に使用される金属基板材料としては導電性が良好でシリコンとシリサイドなどの化合物を形成する任意の金属が用いられ、代表的なものとしてW、Mo、Crなどが挙げられる。もちろん、それ以外であっても表面に上述の性質を有する金属が付着しているものであれば何でもよく、従って金属以外の安価な基板も使用可能である。小粒径である第1の多結晶シリコン層103の粒径としては絶縁層104
- 25

に設けられる微小開口部の寸法（好適には、 $a = 1 \sim 5 \mu m$ ）との兼ね合いから $1 \sim 20 \mu m$ とするのが好ましく、 $1.5 \sim 10 \mu m$ とするのがより好ましい。絶縁層 104 の厚さについては特に規定はないが、 $200 \text{ \AA} \sim 1 \mu m$ の範囲とするのが適当である。また大粒
5 径である第2の多結晶シリコン層 105 の粒径および膜厚については太陽電池の特性上の要求とプロセスの制約から、それぞれ $20 \sim 500 \mu m$ が適当であり、より好ましくはそれぞれ $30 \sim 500 \mu m$ が望ましい。尚ここでいう大粒径、小粒径の結晶とは第1の多結晶層と第2の多結晶層とを比較した結晶粒の大きさのことを示し
10 ている。また、 p^+ または n^+ 層 106 の厚さとしては導入される不純物の量にもよるが $0.05 \sim 1 \mu m$ の範囲とするのが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 0.5 \mu m$ とするのが望ましい。

以下に、上述した構成の太陽電池を製造する本発明の方法を、第15乃至21図に示す工程図を用いて説明する。

15 まず、金属基板 801 上に LPCVD 装置などで多結晶シリコン層 802（但し図中では粒界を略して示している。）を堆積させる。このとき堆積時にドーピングするか、または堆積後にイオン打ち込みあるいは熱拡散により高濃度の不純物原子（例えば n 型ならば P、 P 型ならば B）を導入して過飽和状態にする（第15図）。

20 ついで、第1の多結晶シリコン層 802 の表面に絶縁層（例えば熱酸化あるいは常圧 CVD 法による酸化膜）803 を形成する（第16図）。

800 ~ 1100 °C でアニールして多結晶シリコン層 802 内に異常粒成長を生じさせ第1の多結晶シリコン層 802 とし、また金属
25 基板 801 と第1の多結晶シリコン層 802 との間に金属原子（M）を含有するシリコン層（ Si_xM_{1-x} : M、但し、 x は、 $0 < x < 1$ ）804 を形成する（第17図）。

絶縁層 803 に周期的に微小の開口部 805 を設けて第1の多結晶シリコン層表面を露出させ（第18図）、後述する方法により選

択的エピタキシャル成長法および横方向成長法により微小開口部 805 から結晶成長を行って大粒径シリコンを成長させ連続膜である第2の多結晶シリコン層 806 を得る（第19図）。

イオン打ち込み、あるいは不純物拡散などにより成長結晶表面に
5 p⁺ または n⁺ 層 807 を形成し（第20図）、最後に透明導電膜 808 / 集電電極 809 を設ける（第21図）。

金属基板上に多結晶シリコンを堆積させる方法としては、LPCVD法、プラズマCVD法、蒸着法、スパッタ法など何でもよいが一般的にはLPCVD法が用いられる。第1の多結晶シリコン層の
10 厚さは、成長させる異常粒の大きさや基板からの金属原子の拡散の抑制などの要因によって決められるが、一般には0.1～1.0 μmの範囲とするのが望ましい。

本発明においては、基板上に始めに形成する上記多結晶シリコン層に替えてアモルファスシリコン（a-Si）、微結晶シリコン
15 （μc-Si）などで構成したシリコン層にしてもよく、この層に不純物を導入して過飽和状態とすることにより同様に異常粒を成長させ第1の多結晶シリコン層とすることができる。

また上記第1の層を構成する多結晶シリコンまたはa-Si、μc-Siなどのシリコンに対して異常粒成長を行わせる目的で導入される不純物としては、n型ではP、As、Snなどが好ましく、
20 p型ではB、Alなどが好ましい。導入される不純物の量としては、所望の異常粒の大きさおよびアニール処理条件によって適宜決められるが、一般には、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上とされる。

金属基板と多結晶シリコン層との間のオーミックコンタクトを形成する金属原子を含有するシリコン層を形成するためのアニール温度は、異常粒を形成するためのアニール温度よりも低いため、前述したように異常粒を形成するためのアニールと同時に形成することによって工程の簡略化が図れるが、別の工程として行ってもよいことは言うまでもない。

本発明の太陽電池において、多結晶シリコン、 $a-Si$ 、 $\mu c-Si$ などで構成されるシリコン層の上に形成される絶縁層としては、選択結晶成長中に核発生を抑制する点からその表面での核形成密度が十分小さいような材質が用いられる。例えば、酸化シリコン（例えば SiO_2 ）、窒化シリコン（例えば Si_3N_4 ）などが代表的なものとして使用される。

本発明において上述の異常粒成長させた多結晶シリコンを種結晶として大粒径シリコン層を成長させる目的で用いられる選択的結晶成長を行う手法としては、LPCVD法、プラズマCVD法、光CVD法などを適宜採用できるが、中でもLPCVD法が好ましく用いられる。

本発明に使用される選択的結晶成長用の原料ガスとしては SiH_2Cl_2 、 $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiH_2F_2 、 Si_2F_6 などのシラン類およびハロゲン化シラン類が代表的なものとして挙げられる。またキャリアガスとして、あるいは結晶成長を促進させる還元雰囲気を得る目的で前記の原料ガスに加えて H_2 が使用される。前記原料ガスと水素との導入量の割合は、形成方法および原料ガスの種類や絶縁層の材質、さらに形成条件により適宜所望に従って決められるが、好ましくは1 : 10以上1 : 1000以下が適当であり、より好ましくは1 : 20以上1 : 800以下とするのが望ましい。

本発明において、絶縁層上での核の発生を抑制する目的で HCl が用いられるが、原料ガスに対する HCl の添加量は形成方法および原料ガスの種類や絶縁層の材質、さらに形成条件により適宜所望に従って決められるが、1 : 0.1以上1 : 100以下が好ましく、より好ましくは1 : 0.2以上1 : 80以下とされるのが望ましい。

本発明において選択的結晶成長が行われる温度および圧力としては、形成方法および使用する原料ガスの種類、原料ガスと H_2 および HCl との流量比などの形成条件によって異なるが、温度につい

ては、例えば L P C V D 法による場合、600℃以上1250℃以下が適当であり、より好ましくは650℃以上1200℃以下に制御されるのが望ましい。またプラズマ C V D 法などの低温プロセスによる場合、200℃以上600℃以下が適当であり、より好ましくは200℃以上500℃以下に制御されるのが望ましい。

同様に圧力については、 10^{-2} ~760 Torr が適当であり、より好ましくは 10^{-1} ~760 Torr の範囲が望ましい。

選択的結晶成長法としてプラズマ C V D 法などの低温プロセスを用いる場合には、基板に付与される熱エネルギー以外に原料ガスの分解または基板表面での結晶成長促進の目的で補助エネルギーが付与される。例えばプラズマ C V D 法の場合には一般に高周波エネルギーが用いられ、光 C V D 法の場合には紫外光エネルギーが用いられる。補助エネルギーの強度としては形成方法および形成条件によって異なるが、高周波エネルギーについては高周波放電パワー20~100 W、紫外光エネルギーにおいてはエネルギー密度20~500 mW/cm²といった値が適当であり、より好ましくは高周波放電パワー30~100 W、紫外光エネルギー密度20~400 mW/cm²とするのが望ましい。

本発明の方法により形成される多結晶薄膜は結晶成長中、あるいは成長後に不純物元素でドーピングして接合を形成することが可能である。使用する不純物元素としては、p型不純物として、周期律表第Ⅲ族Aの元素、例えばB, Al, Ga, Inなどが好適なものとして挙げられ、n型不純物としては、周期律表第Ⅴ族の元素、例えばP, As, Sb, Biなどが好適なものとして挙げられるが、特にB, Ga, P, Sbなどが最適である。ドーピングされる不純物の量は、所望される電気的特性に応じて適宜決定される。

かかる不純物元素を成分として含む物質（不純物導入用物質）としては、常温常圧でガス状態であるか、または適宜の気化装置で容易に気化し得る化合物を選択するのが好ましい。このような化合物

としては、 PH_3 、 P_2H_4 、 PF_3 、 PF_5 、 PCl_3 、 AsH_3 、 AsF_3 、 AsF_5 、 AsCl_3 、 SbH_3 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 、 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 B_5H_{11} 、 B_6H_{10} 、 B_6H_{12} 、 AlCl_3 などを挙げるができる。不純物元素を含む
 5 化合物は、1種用いても2種以上併用してもよい。

本発明の太陽電池の製造方法に用いられる選択的結晶成長法を行う際に絶縁層に設けられる開口部の形状については特に規定はないが、正方形、円などが代表的なものとして挙げられる。開口部の
 10 大きさとしては、成長する山型単結晶体のファセットは実験1で示したように開口部が大きくなるにつれて崩れていく。すなわち結晶性が悪くなる傾向があり、ファセットの崩れを抑えるために $9\mu\text{m}$ またはそれ以下とするのが望ましい。現実的にはフォトリソグラフィのパターン精度に依るため、形状が正方形とした場合に、 a は
 15 $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下が適当となる。また、開口部の設けられる間隔 b としては、成長させる種結晶の大きさを考慮して $10\mu\text{m}$ 乃至 $500\mu\text{m}$ とするのが望ましい。

本発明の方法は、製造する太陽電池の構成について限定はなく、ショットキー型、MIS型、pn接合型、pin接合型、ヘテロ接合型、タンデム型など各種の構成の太陽電池の製造に適用できる。
 20 以下、本発明を実施して所望の太陽電池を形成するところをより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

実施例 1

25 上述した実験2～5と同様にして第1図に示した構成の大粒径多結晶シリコンpin型太陽電池を作成した。該pin型太陽電池は、上述した第15乃至21図に示した作成プロセスに従って作成した。基体としての金属基板には厚さ 0.9mm のMo板を用いた。この上に第13図に示したLPCVD装置を用いて SiH_4 を 630°C で熱

分解して $0.4 \mu\text{m}$ 多結晶シリコンを堆積させた。

次にこの多結晶シリコンの表面にリンガラスを堆積させて不純物拡散を行った。その際のリンガラスの堆積条件は表 3 に示したようににした。リンガラス堆積直後に温度を 950°C のままにして N_2 雰囲気中で 5 分間ドライブした。このとき多結晶シリコン中に導入された P の量は約 $6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ であった。

不純物拡散が終了した後に $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 10$ の HF 水溶液でリンガラスを除去し、熱酸化により多結晶シリコンの表面に SiO_2 層を 1000\AA 形成した。次に 1000°C 4 時間の条件でアニール処理を行い、異常粒成長をさせた。これにより結晶粒径は約 $3 \mu\text{m}$ である第 1 の多結晶シリコン層を得た。

また金属/多結晶シリコン層の界面では MoSi_2 が形成されていることが同一条件で作成した別のサンプルから確認された。

SiO_2 層に開口部を $a = 2 \mu\text{m}$ 、 $b = 50 \mu\text{m}$ の間隔で周期的に設け、第 13 図に示した LPCVD 装置により表 4 の連続条件で選択結晶成長を行い大粒径である第 2 の多結晶シリコンからなる連続薄膜を得た。このとき得られたシリコン薄膜の粒径と膜厚はともに約 $50 \mu\text{m}$ であった。

この大粒径である第 2 の多結晶シリコン層の表面にイオン打ち込みにより B を 20KeV 、 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ の条件で打ち込み、 800°C 、 30min でアニールして p^+ 層を形成した。最後に EB (Electron Beam) 蒸着により ITO 透明導電膜/集電電極 ($\text{Cr} / \text{Ag} / \text{Cr}$) を p^+ 層上に形成した。

このようにして得られた p^+ /大粒径多結晶シリコン/ SiO_2 / n^+ 小粒径多結晶シリコン/ Cr 構造の太陽電池について AM 1.5 (100mW/cm^2) 光照射下での $I-V$ 特性について測定したところ、セル面積 0.25cm^2 で開放電圧 0.42V 、短絡電流 26mA/cm^2 、曲線因子 0.66 となり、エネルギー変換効率 7.2% を得た。

このような特性は再現性良く得られ、小粒径多結晶シリコン層を

用いしないで直接金属基板上に大粒径多結晶シリコンを成長させた太陽電池に比べて特性のバラツキは大幅に改善された。表5に小粒径多結晶シリコン層の有無による特性のバラツキの様子を示した。

このように金属基板上に成長させた大粒径シリコン層を用いて良好な特性を示す多結晶太陽電池が作成できた。

実施例2

実施例1と同様にして単結晶の集合体を形成し、最終的にアモルファスシリコンカーバイド/多結晶シリコンヘテロ型太陽電池を作成した。金属基板601にはCrを用い、その上にプラズマCVD法で $\text{SiH}_4 + \text{AsH}_3$ の分解により微結晶を含む第1のシリコン層を $0.4 \mu\text{m}$ 堆積した。このときのドーピング量は $\text{AsH}_3 / \text{SiH}_4 = 1.6 \times 10^{-2}$ (流量比)とした。

常圧CVD法によりシリコン層の上に SiO_2 膜を 500\AA 堆積させ、開口部は大きさを $a = 1.2 \mu\text{m}$ 、 $b = 50 \mu\text{m}$ の間隔で設けた。LP CVD法により表6の条件で選択結晶成長を行い、大粒径である第2のシリコン層を形成した。第22乃至28図に、本実施例におけるヘテロ接合型太陽電池の作成プロセスを示した。但し、図中602においては結晶粒界を省略した。この作成プロセスは、実施例1における作成プロセス(第15乃至21図)の場合と、次のところを除いて同じである。即ち、第26図に示すように p^+ 層807の代わりに p 型アモルファスシリコンカーバイド607を多結晶シリコン上に形成した。

次いで p 型アモルファスシリコンカーバイド607を多結晶シリコン606上に形成した。

p 型アモルファスシリコンカーバイド層607は通常のプラズマCVD装置を用いて表6に示す条件で多結晶シリコン表面上に 100\AA 堆積させた。この時のアモルファスシリコンカーバイド膜の暗導電率は $\sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、CとSiの膜中の組成比は

2 : 3 であった。

そして、透明導電膜 608 としては ITO を約 1000 Å 電子ビーム蒸着して形成した。

このようにして得られたアモルファスシリコンカーバイド/多結
5 晶シリコンヘテロ型太陽電池の AM 1.5 光照射下での I-V 特性の
測定を行ったところ（セル面積 0.16 cm²）、開放電圧 0.49 V、短
絡光電流 21.5 mA/cm²、曲線因子 0.55 となり、変換効率 5.8 %
という高い値が得られた。これは従来のスライスした多結晶基板を
10 用いたアモルファスシリコンカーバイド/多結晶シリコンヘテロ型
太陽電池に比べて遜色のない結果となっている。

実施例 3

実施例 1 と同様にして第 1 図に示すような p i n 型多結晶太陽電
池を作成した。即ち、Mo 基板上に多結晶シリコンを堆積させ、表
15 面にリンガラスを析出させて不純物拡散を行った。HF 水溶液でリ
ンガラスを除去した後に SiO₂ に替えて通常の LPCVD 装置で
多結晶シリコンの表面に Si₃N₄ を 1000 Å 堆積し、1050 °C、
3 時間の条件でアニール処理を行い、異常粒成長をさせた。このよ
うにして結晶粒径は約 3.2 μm の第 1 の多結晶シリコン層を得た。
20 Si₃N₄ 層に開口部を a = 1.2 μm とし、b = 100 μm の間隔
で周期的に設け、第 20 図の LPCVD 装置により表 7 の連続成長
条件で選択的結晶成長を行い大粒径である第 2 の多結晶シリコンか
らなる連続薄膜を得た。

このとき表 7 の条件において選択的結晶成長中に微量の不純物を
25 混入させてドーピングを行った。不純物として PH₃ を用い、原料
ガス SiH₂Cl₂ に対して PH₃ / SiH₂Cl₂ = 2 × 10⁻⁶ と
した。また得られたシリコン薄膜の粒径と膜厚はともに約 90 μm
であった。

p⁺ 層を形成するために Al を大粒径シリコンの表面に真空蒸着

してRTA (Rapid Thermal Annealing) 処理を行った。蒸着したAlの膜厚は600Åであり、RTA処理の条件は800℃、15秒で行った。

最後に反射防止膜を兼ねた透明導電膜ITOを約1000Å電子ビーム蒸着して形成し、さらにその上に集電電極としてCrを1μm真空蒸着した。

このようにして作成したpin型多結晶太陽電池AM1.5光照射下でのI-V特性を調べたところ、セル面積0.16cm²で開放電圧0.47V、短絡光電流28mA/cm²曲線因子0.67となり、8.8%という高い変換効率を得られた。

実施例 4

実施例1～3と同様にして第1図に示すようなnip型多結晶太陽電池を作成した。Cr基板上に第13図に示したLPCVD装置を用いて、SiH₄を630℃で熱分解して0.4μm厚の多結晶シリコンを堆積させた。この多結晶シリコンの表面にBを打ち込みエネルギー20KeV、ドーズ量 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン打ち込みを行い、不純物濃度を $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ とした。

常圧CVD装置によりSiO₂膜を800Å堆積させ、1000℃、5時間のアニール条件で多結晶シリコン中の異常粒成長をさせた。そして第1の多結晶シリコン層を形成した。

この後、SiO₂層に開口部を $a = 1.2 \mu\text{m}$ 、 $b = 50 \mu\text{m}$ の間隔で周期的に設け、LPCVD法により表4の条件で選択結晶成長を行い、大粒径である第2の多結晶シリコンからなる薄膜層を得た。大粒径多結晶シリコン層の表面にイオン打ち込みでPを50KeV、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の条件で打ち込み、800℃、30min.でアニールしてn⁺層を形成した。最後に実施例4と同様にしてITO/集電電極を形成して太陽電池の作成を完了した。

このようにして作成したnip型多結晶太陽電池のAM1.5光照

21

射下での I - V 特性を調べたところ、セル面積 0.16 cm² で開放電圧 0.46 V、短絡光電流 26 mA/cm²、曲線因子 0.69 となり、変換効率 8.3 % を得た。

5 以上詳述したように、本発明によれば、小粒径多結晶シリコン層を種結晶としてその上に大粒径多結晶シリコン層を形成することにより金属基板上に高品質な多結晶シリコン層が形成できることから、量産性のある安価な太陽電池を製造することができることが理解される。

10 以上述べてきたように、本発明によれば、特性の良好な多結晶太陽電池を金属基板上に形成することが可能であることから、量産性のある安価で良質の太陽電池を市場に提供することができる。

表 1

15	ガス流量比 (ℓ/min)	基板温度 (℃)	圧力 (Torr)	成長時間 (min)
20	SiH ₂ Cl ₂ /HCl/ H ₂ =0.53/2.0/100	1030	80	20

表 2

25	a (μm)	1.2	2	4
	ファセット率 (%)	96.4	93.1	84.6

22

表 3

5	ガ ス			温 度	時 間
	N ₂	2.0	ℓ/min	950℃	13min
	O ₂	0.125	ℓ/min		
	POC ℓ ₃	80	mg/min		

10

表 4

15	ガス流量比 (ℓ/min)	基板温度 (℃)	圧 力 (Torr)	成長時間 (min)
	SiH ₂ Cℓ ₂ /HCℓ/H ₂ =			
20	0.53/2.0/100	950	100	20
	↓	↓	↓	↓
	0.53/1.6/100	950	100	40
	↓	↓	↓	↓
	0.53/2.0/100	1060	100	90
	↓	↓	↓	↓
	0.53/0.5/100	1060	100	10

25

23

表

5

5

小粒径多結晶シリコン層の有無		平均値からの偏差
	有	± 6 %
	無	± 90 % 以上

表

6

10

ガス流量比	基板温度	圧力	放電電力
$\text{SiH}_4/\text{CH}_4=0.8\text{cc}/0.2\text{cc}$ $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4=1.5 \times 10^{-2}$	350 °C	0.5 Torr	8 W

15

表

7

20

ガス流量比 (ℓ/min)	基板温度 (°C)	圧力 (Torr)	成長時間 (min)
$\text{SiH}_2\text{C}_2\text{H}_2/\text{HC}_2\text{H}_2/\text{H}_2=$ 0.53/2.0/100 ↓ 0.53/1.6/100 ↓ 0.53/2.0/100 ↓ 0.53/0.5/100	950 ↓ 950 ↓ 1060 ↓ 1060	100 ↓ 100 ↓ 100 ↓ 100	20 ↓ 50 ↓ 130 ↓ 30

25

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法により作成したpin型太陽電池の構成の模式的断面図である。

第2乃至3図は、それぞれ異常粒成長についての模式的説明図である。

第4図は、異常成長させた多結晶シリコンを種結晶として選択的結晶成長法により大粒径多結晶シリコンを成長させている様子を示した模式図である。

第5乃至6図は、それぞれ異常成長させた多結晶シリコンを種結晶として選択的結晶成長法により大粒径多結晶シリコンを成長させている様子を示した模式図である。

第7乃至8図は、それぞれ選択的結晶成長法についての模式的説明図である。

第9乃至12図は、選択的結晶成長法において山型結晶が三次元的に成長していく過程を示す模式的説明図である。

第13図は、本発明の太陽電池の製造過程において使用したLP-CVD装置の概略図である。

第14図は、不純物ドーブした多結晶シリコン膜においてアニール温度を変えたときの結晶粒径の変化を示す特性図である。

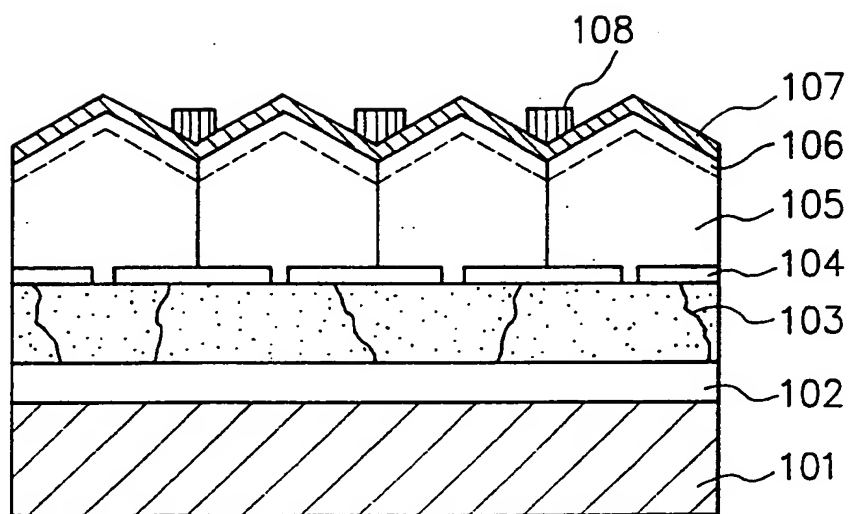
第15乃至21図は、第1図に示した本発明によるpin型太陽電池の製造工程の模式的説明図である。

第22乃至28図は、本発明によるヘテロ接合型太陽電池の製造工程の模式的説明図である。

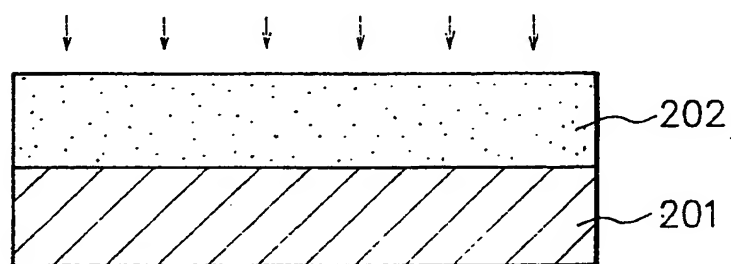
請求の範囲

1. 金属基体上に非単結晶半導体層を堆積させる工程と、前記非単結晶半導体層に不純物を導入して過飽和状態にする工程と、
5 前記非単結晶半導体層の表面に絶縁層を形成する工程と、
アニールすることにより前記非単結晶半導体層の結晶粒径を大きくし多結晶半導体層を形成する工程と、
前記絶縁層に前記多結晶半導体層の平均結晶粒径よりも小さな開口部を複数設けて該多結晶半導体層の表面を露出させる工程と、
10 気相成長法により前記開口部から結晶成長を行い前記絶縁層上にオーバーグロースさせて前記第1の多結晶半導体層の平均結晶粒径よりも大きな粒径を有する複数の半導体単結晶体を形成する工程と、
前記複数の半導体単結晶体上に電極を形成する工程と、
15 からなる太陽電池の製造方法。
2. 前記複数の半導体単結晶体の平均粒径が $20\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下である請求項1記載の太陽電池の製造方法。
3. 前記多結晶半導体層の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である請求項1記載の太陽電池の製造方法。
- 20 4. 前記多結晶半導体層が多結晶シリコン層であって、 $4 \times 10\ \text{cm}^{-3}$ 以上の不純物原子を含む請求項1、請求項2、又は請求項3記載の太陽電池の製造方法。

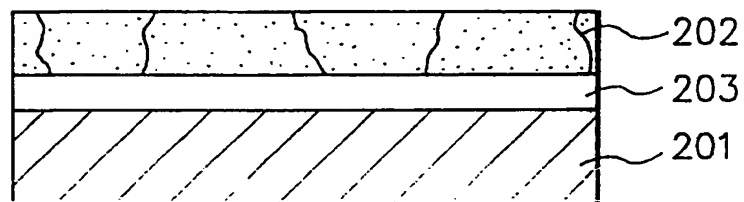
第 1 図



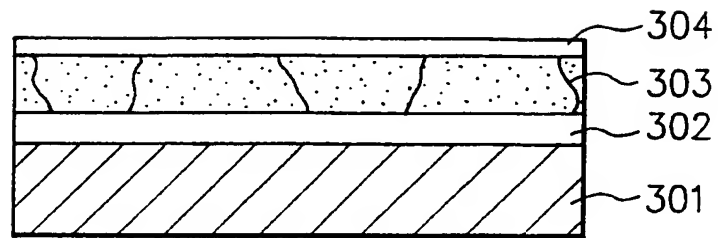
第 2 図



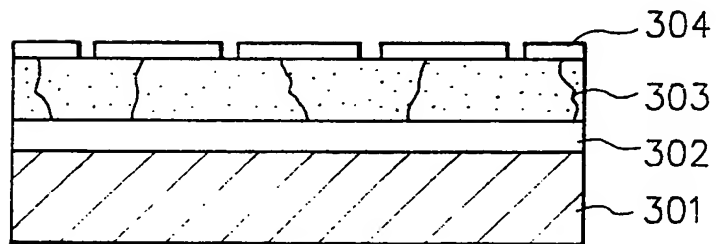
第 3 図



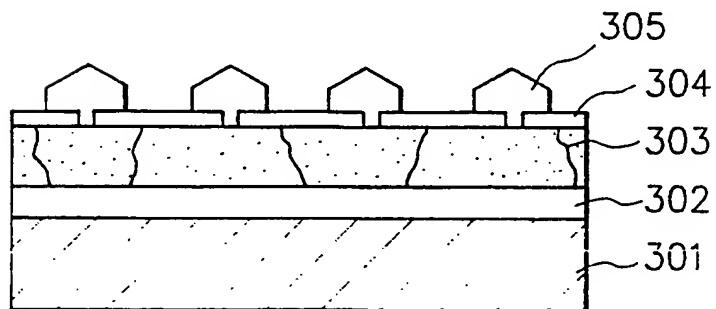
第 4 図



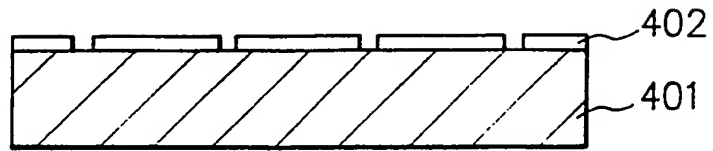
第 5 図



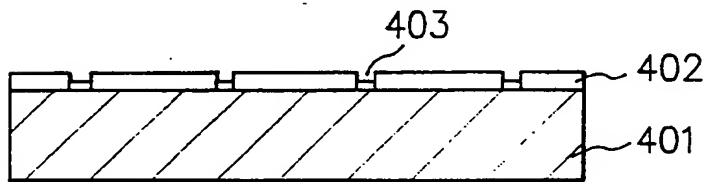
第 6 図



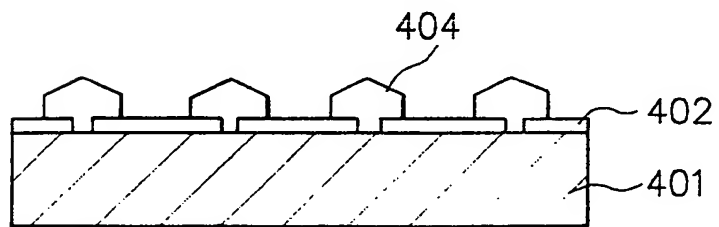
第 7 図



第 8 図



第 9 図



第 10 図

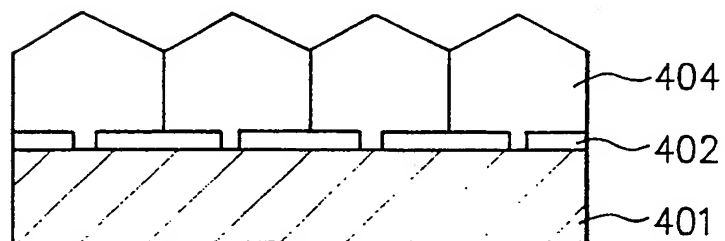
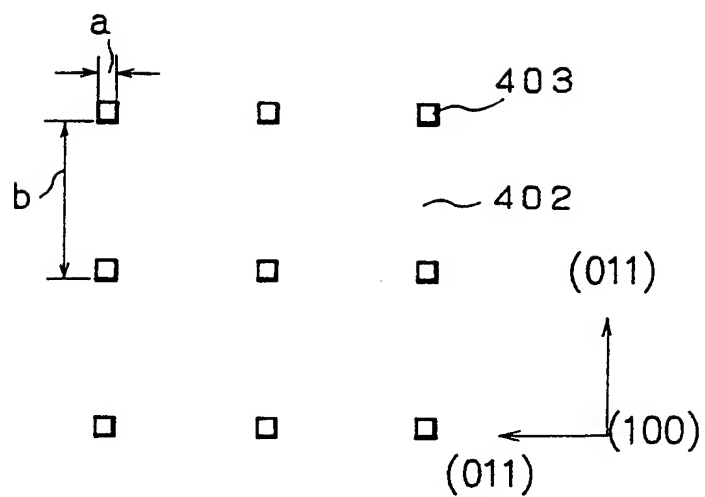
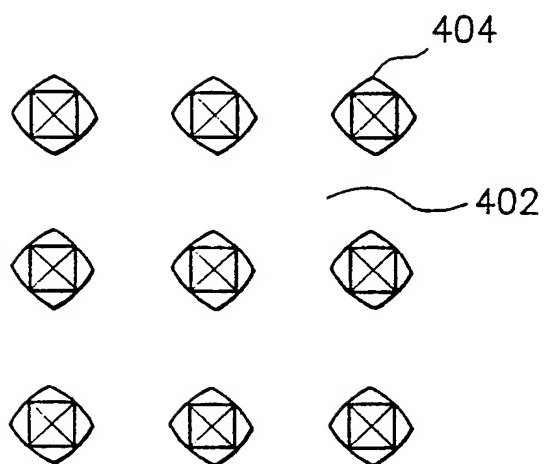


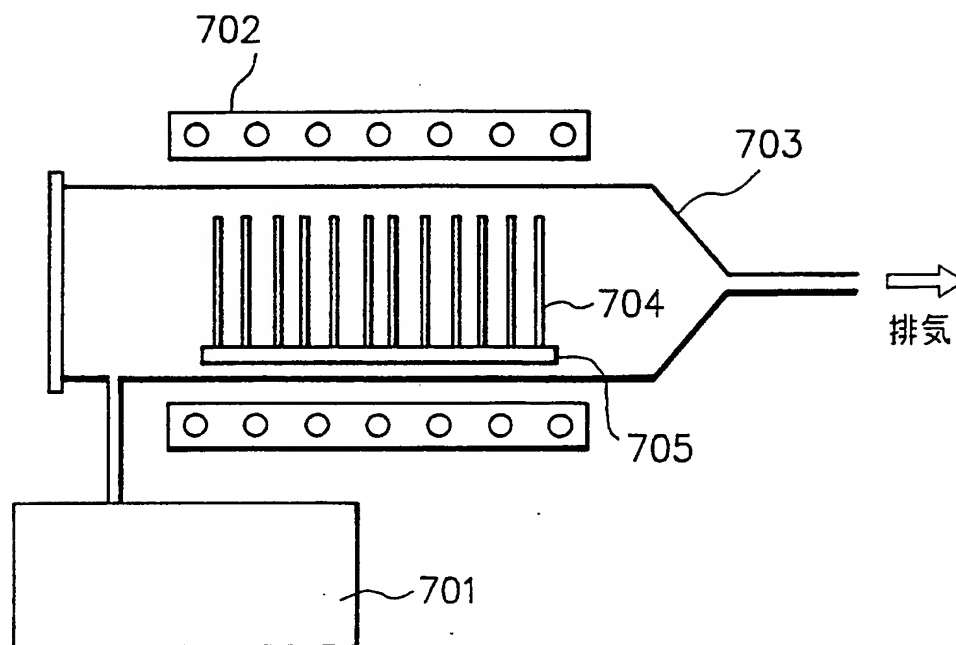
図 1 1 図



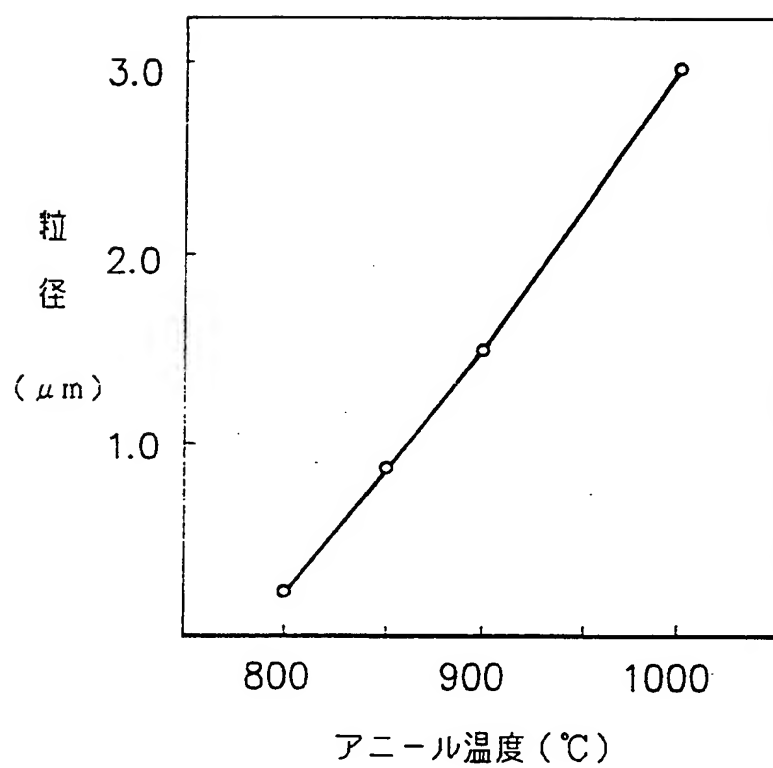
第 1 2 図



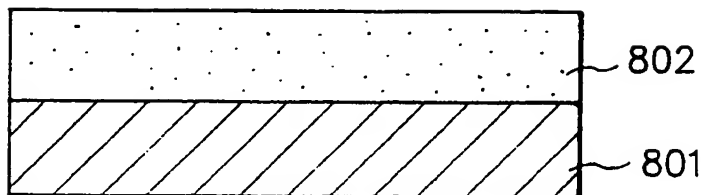
第 13 図



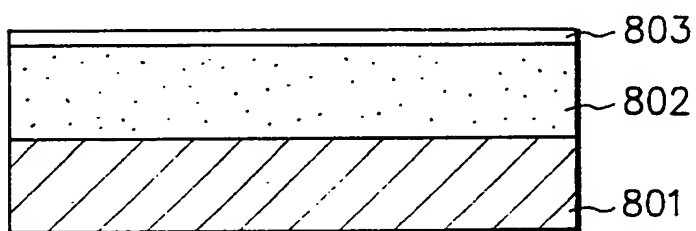
第 14 図



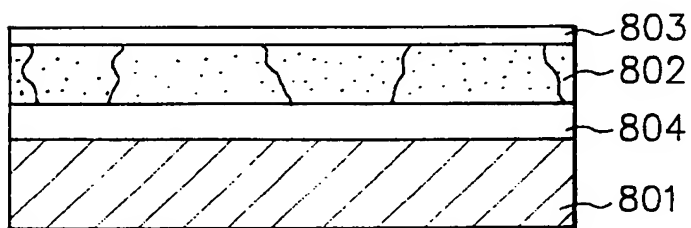
第 15 図



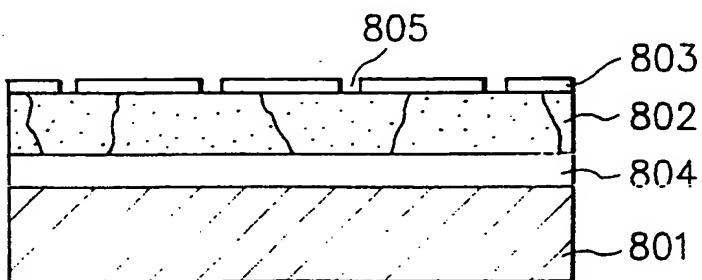
第 16 図



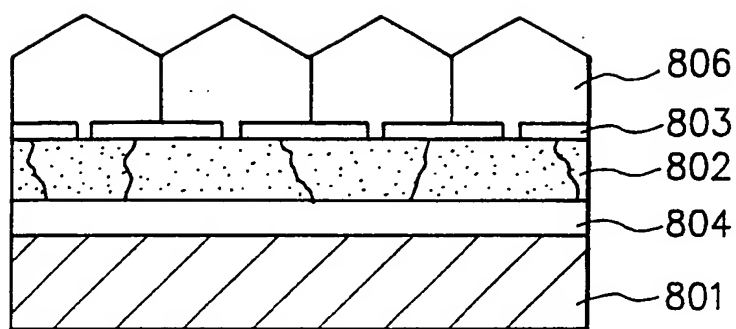
第 17 図



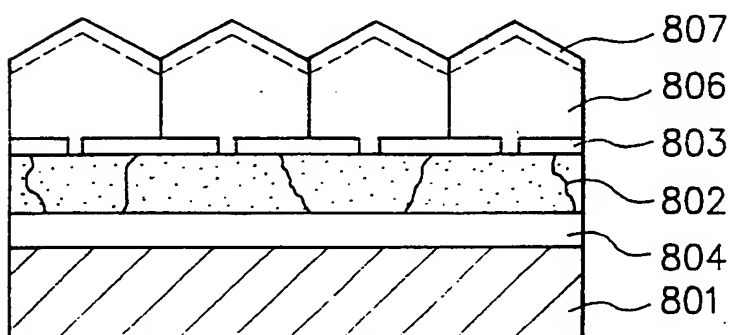
第 18 図



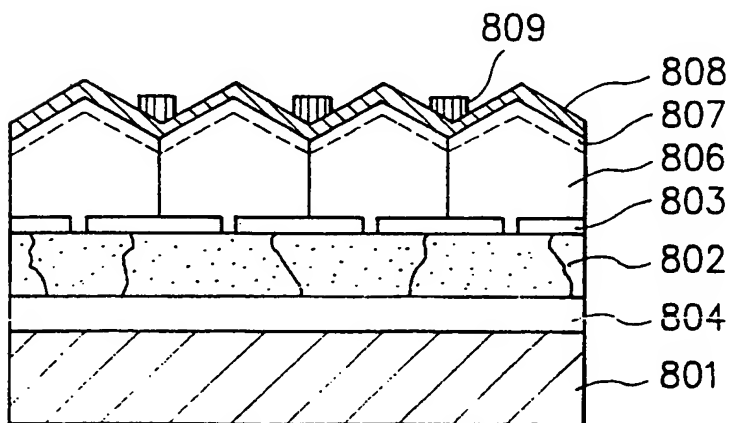
第 19 図



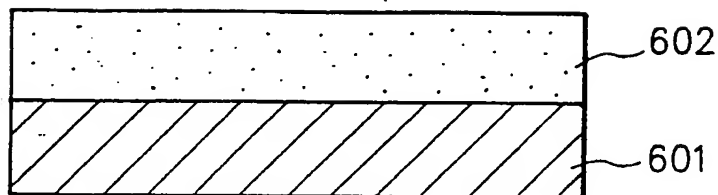
第 20 図



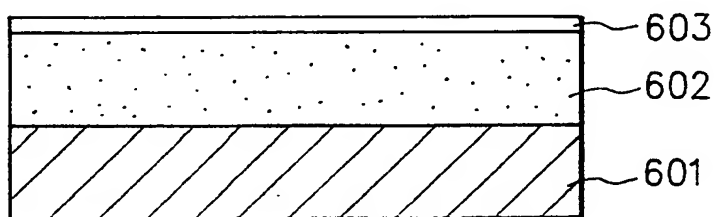
第 21 図



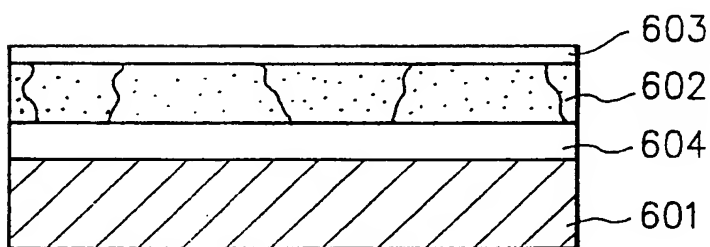
第 22 図



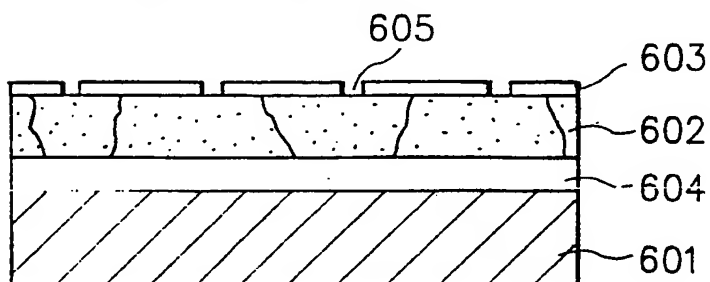
第 23 図



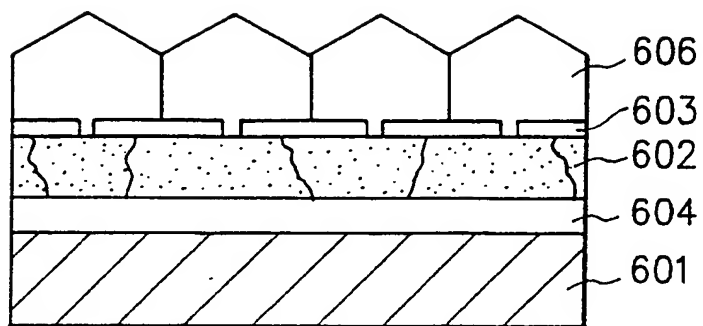
第 24 図



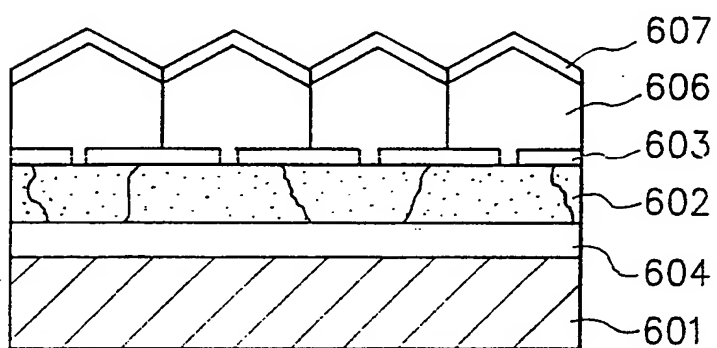
第 25 図



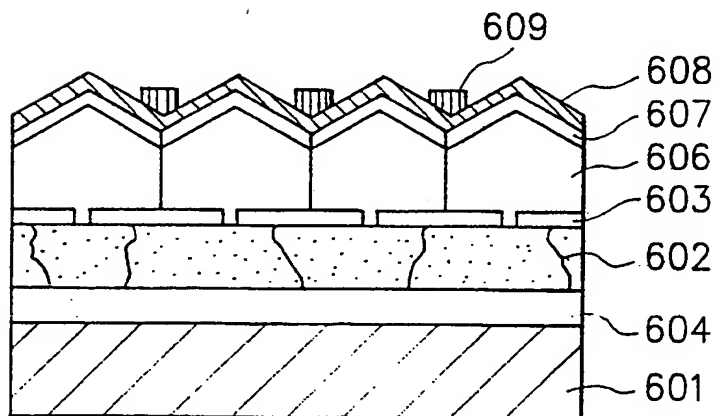
第 26 図



第 27 図



第 28 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/01745

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="text-align: center; font-family: monospace; font-size: 1.2em;">Int. Cl⁵ H01L31/18, H01L31/0368, H01L21/205</div>														
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; font-size: 0.8em;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%; border: none; vertical-align: top;"> <div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">Classification System</div> <div style="padding-top: 10px; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">IPC</div> </td> <td style="border: none; vertical-align: top;"> <div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">Classification Symbols</div> <div style="padding-top: 10px; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">H01L31/18, 31/0368, 21/205</div> </td> </tr> </table> <div style="text-align: center; font-size: 0.8em; margin-top: 10px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸</div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; padding: 10px 0;"> <div style="width: 45%; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">Jitsuyo Shinan Koho Kokai Jitsuyo Shinan Koho</div> <div style="width: 50%; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">1960 - 1991 1971 - 1991</div> </div>			<div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">Classification System</div> <div style="padding-top: 10px; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">IPC</div>	<div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">Classification Symbols</div> <div style="padding-top: 10px; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">H01L31/18, 31/0368, 21/205</div>										
<div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">Classification System</div> <div style="padding-top: 10px; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">IPC</div>	<div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">Classification Symbols</div> <div style="padding-top: 10px; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">H01L31/18, 31/0368, 21/205</div>													
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <th style="width: 10%; border: none; font-size: 0.8em;">Category [*]</th> <th style="width: 70%; border: none; font-size: 0.8em;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%; border: none; font-size: 0.8em;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="border: none; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="border: none; padding: 5px;">JP, A, 48-28173 (Texas Instruments Inc.), April 13, 1973 (13. 04. 73), (Family: none)</td> <td style="border: none; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="border: none; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="border: none; padding: 5px;">APPLIED PHYSICS LETTERS, VOLUME 16, NUMBER 5, (March 1, 1970) W. E. Engeler, M. Blumenfeld, and E. A. Taft "THE "EPICON" ARRAY: A NEW SEMICONDUCTOR ARRAY-TYPE CAMERA TUBE STRUCTURE", p. 201-205</td> <td style="border: none; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="border: none; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="border: none; padding: 5px;">JP, B2, 53-19190 (Zaidan Hojin Handotai Kenkyu Shinkokai), June 19, 1978 (19. 06. 78), (Family: none)</td> <td style="border: none; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> </table>			Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	A	JP, A, 48-28173 (Texas Instruments Inc.), April 13, 1973 (13. 04. 73), (Family: none)	1	A	APPLIED PHYSICS LETTERS, VOLUME 16, NUMBER 5, (March 1, 1970) W. E. Engeler, M. Blumenfeld, and E. A. Taft "THE "EPICON" ARRAY: A NEW SEMICONDUCTOR ARRAY-TYPE CAMERA TUBE STRUCTURE", p. 201-205	1	A	JP, B2, 53-19190 (Zaidan Hojin Handotai Kenkyu Shinkokai), June 19, 1978 (19. 06. 78), (Family: none)	1
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³												
A	JP, A, 48-28173 (Texas Instruments Inc.), April 13, 1973 (13. 04. 73), (Family: none)	1												
A	APPLIED PHYSICS LETTERS, VOLUME 16, NUMBER 5, (March 1, 1970) W. E. Engeler, M. Blumenfeld, and E. A. Taft "THE "EPICON" ARRAY: A NEW SEMICONDUCTOR ARRAY-TYPE CAMERA TUBE STRUCTURE", p. 201-205	1												
A	JP, B2, 53-19190 (Zaidan Hojin Handotai Kenkyu Shinkokai), June 19, 1978 (19. 06. 78), (Family: none)	1												
<div style="font-size: 0.8em;"> [*] Special categories of cited documents: ¹⁰ <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div> </div>														
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; padding: 5px;"> <div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</div> <div style="padding-top: 5px; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">March 10, 1992 (10. 03. 92)</div> </td> <td style="width: 50%; border: none; padding: 5px;"> <div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</div> <div style="padding-top: 5px; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">March 31, 1992 (31. 03. 92)</div> </td> </tr> <tr> <td style="border: none; padding: 5px;"> <div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">International Searching Authority</div> <div style="padding-top: 5px; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">Japanese Patent Office</div> </td> <td style="border: none; padding: 5px;"> <div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">Signature of Authorized Officer</div> <div style="height: 40px;"></div> </td> </tr> </table>			<div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</div> <div style="padding-top: 5px; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">March 10, 1992 (10. 03. 92)</div>	<div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</div> <div style="padding-top: 5px; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">March 31, 1992 (31. 03. 92)</div>	<div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">International Searching Authority</div> <div style="padding-top: 5px; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">Japanese Patent Office</div>	<div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">Signature of Authorized Officer</div> <div style="height: 40px;"></div>								
<div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</div> <div style="padding-top: 5px; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">March 10, 1992 (10. 03. 92)</div>	<div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</div> <div style="padding-top: 5px; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">March 31, 1992 (31. 03. 92)</div>													
<div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">International Searching Authority</div> <div style="padding-top: 5px; font-family: monospace; font-size: 1.1em;">Japanese Patent Office</div>	<div style="border-bottom: 1px solid black; padding-bottom: 5px;">Signature of Authorized Officer</div> <div style="height: 40px;"></div>													

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP91/01745

I. 発明の属する分野の分類			
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁸ H01L31/18, H01L31/0368, H01L21/205			
II. 国際調査を行った分野			
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料			
分 類 体 系	分 類 記 号		
IPC	H01L31/18, 31/0368, 21/205		
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの			
日本国実用新案公報		1960-1991年	
日本国公開実用新案公報		1971-1991年	
III. 関連する技術に関する文献			
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		請求の範囲の番号
A	JP, A, 48-28173 (テキサス、インスツルメンツ、 インコーポレーテッド), 13. 4月, 1973 (13. 04. 73), (ファミリーなし)		1
A	APPLIED PHYSICS LETTERS, VOLUME 16, NUMBER5, (1. 3月, 1970) W.E. Engeler, M. Blumenfeld, and E. A. Taft 「THE "EPICON" ARRAY: A NEW SEMICONDUCTOR ARRAY-TYPE CAMERA TUBE STRUCTURE」, p. 201-205		1
A	JP, B2, 53-19190 (財団法人 半導体研究振興 会), 19. 6月, 1978 (19. 06. 78), (ファミリーなし)		1
<p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p>			
IV. 認 証			
国際調査を完了した日 10. 03. 92		国際調査報告の発送日 31.03.92	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)		権限のある職員 特許庁審査官 佐 藤 伸 夫 ㊦	